

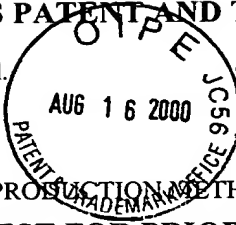
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tsuyoshi KOWAKA, et al.

SERIAL NO: 09/577,158

FILED: May 24, 2000

FOR: POLYVINYL ALCOHOL POLYMER PRODUCTION METHOD AND POLYVINYL ALCOHOL POLYMER



GAU:

EXAMINER:

#4

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

JAPAN

APPLICATION NUMBER

11-161757

MONTH/DAY/YEAR

June 09, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED
AUG 17 2000
GROUP 1700

Respectfully Submitted,

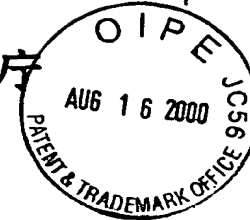
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Thomas M. Cunningham
Registration No. 45,394

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1999年 6月 9日

出願番号
Application Number: 平成11年特許願第161757号

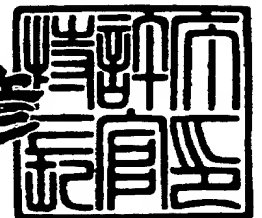
出願人
Applicant(s): 株式会社クラレ

RECEIVED
AUG 17 2000
GROUP 1700

2000年 4月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3030612

【書類名】 特許願

【整理番号】 354388AP00

【提出日】 平成11年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D01F 6/14

【発明の名称】 ポリビニルアルコール系重合体の製造方法

【請求項の数】 25

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 小若 毅

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 船越 淳二

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地株式会社クラレ内

 【氏名】 宮脇 博行

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地株式会社クラレ内

 【氏名】 渡辺 和則

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 松尾 博人

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】	要約書	1
【プールの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリビニルアルコール系重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルエステルを鹼化触媒の存在下にアルコールを含む有機溶媒中で鹼化してポリビニルアルコール系重合体を製造する方法において、鹼化反応で生成したカルボン酸エステルを留去しながら鹼化反応を行うことを特徴とするポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 2】 該鹼化反応が、ポリビニルエステルを鹼化触媒の存在下アルコールを含む有機溶媒中で混合して鹼化反応を行う 1 次鹼化反応と、しかる後、生成したカルボン酸エステルを留去しながら鹼化反応を行う 2 次鹼化反応からなる鹼化反応である請求項 1 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 3】 該 1 次鹼化反応における到達鹼化度が 7 0 モル%以上で、かつ鹼化反応液中のポリビニルアルコール系重合体の濃度が 1 0 w t % 以上である請求項 2 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 4】 該 2 次鹼化反応における到達鹼化度が 8 5 モル%以上で、かつ鹼化反応液中のポリビニルアルコール系重合体の濃度が 1 0 w t % 以上である請求項 2 又は 3 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 5】 該鹼化反応が、ポリビニルエステルを鹼化触媒の存在下アルコールを含む有機溶媒中で混合して鹼化反応を行う 1 次鹼化反応と、しかる後、生成したカルボン酸エステルを留去しながら行う 2 次鹼化反応からなる第 1 段の鹼化工程と、それに続き、ポリビニルエステルを鹼化触媒の存在下アルコールを含む有機溶媒中で混合して鹼化反応を行う 1 次鹼化反応と、しかる後、生成したカルボン酸エステルを留去しながら行う 2 次鹼化反応からなる第 2 段の鹼化工程から構成される請求項 2 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 6】 該第 1 段の 1 次鹼化反応における到達鹼化度が 7 0 モル%以上で、かつ鹼化反応液中のポリビニルアルコール系重合体の濃度が 1 0 w t % 以上である請求項 5 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 7】 該第 1 段の 2 次鹼化反応における到達鹼化度が 8 5 モル%以上で、かつ鹼化反応液中のポリビニルアルコール系重合体の濃度が 1 0 w t % 以

上である請求項 5 又は 6 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 8】 該第 2 段の 1 次鹼化反応における到達鹼化度が 9 3 モル%以上で、かつ鹼化反応液中のポリビニルアルコール系重合体の濃度が 1 0 w t %以上である請求項 5 ～ 7 いずれかのポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 9】 該第 2 段の 2 次鹼化反応における到達鹼化度が 9 9 モル%以上で、かつ鹼化反応液中のポリビニルアルコール系重合体の濃度が 1 0 w t %以上である請求項 5 ～ 8 いずれかのポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 0】 該 1 次鹼化反応を行う鹼化反応器が、実質的に完全混合型の反応器である請求項 2 ～ 9 いずれかのポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 1】 該反応器がニーダー型の混合機である請求項 1 0 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 2】 該カルボン酸エステルを留去しながら鹼化反応を行う鹼化反応器が、実質的にピストンフロー型の反応器である請求項 1 ～ 1 1 いずれかのポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 3】 該反応器が塔型の反応器である請求項 1 2 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 4】 該塔型の反応器が充填塔又は棚段塔である請求項 1 3 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 5】 該反応器が熱交換型の反応器である請求項 1 2 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 6】 該熱交換型の反応器がプレートフィン型の蒸発器である請求項 1 5 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 7】 該熱交換型の反応器が流下液膜式の蒸発器である請求項 1 5 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 8】 該熱交換型の反応器が多管式の蒸発器である請求項 1 5 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 1 9】 該第 2 段の鹼化工程の 2 次鹼化反応器が多管式の蒸発器である請求項 5 記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 2 0】 該ポリビニルエステルの極限粘度が 1. 4 d l / g 以上である請求項 1 ~ 1 9 いずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 2 1】 該ポリビニルエステルがポリ酢酸ビニルである請求項 1 ~ 2 0 いずれかのポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 2 2】 該有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレンジアミン及びジエチレントリアミンから選ばれた少なくとも 1 種の溶媒である請求項 1 ~ 2 1 いずれかのポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 2 3】 該有機溶媒がジメチルスルホキシドである請求項 1 ~ 2 1 いずれかのポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 2 4】 該鹼化反応を、ポリビニルアルコールに対するアルコールのモル比 0. 5 ~ 5. 5 で行う請求項 1 ~ 2 3 いずれかのポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 2 5】 該アルコールがメタノールである請求項 1 ~ 2 4 いずれかのポリビニルアルコール系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリビニルアルコール系重合体（以下、ポリビニルアルコールを P V A と略称する）の製造方法に関する。さらに詳しくは、ポリビニルエステルを鹼化触媒の存在下にアルコールを含む有機溶媒中で鹼化して P V A 系重合体を製造する方法において、鹼化反応で生成したカルボン酸エステルを留去しながら鹼化反応を行う P V A 系重合体の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

P V A を製造するには、エチレンをアセトキシ化して酢酸ビニルを得、該酢酸ビニルを重合してポリ酢酸ビニルとし、これをアルカリ触媒の存在下に鹼化して得る方法が一般的であり、工業的にも実施されている。そして、鹼化の方式と

しては、ベルト型、パイプ型、スラリー型など各種の鹼化機を使用する方式が知られており、これらの方式により鹼化して得られたPVAは粉碎し、乾燥して粉末状にされ、各種用途に供されている。産業資材用や複合材強化用の用途には、粉末状のPVAを水に溶解したPVA水溶液を紡糸原液とし、湿式又は乾湿式などの紡糸方法により紡糸してPVA繊維の形状で使用されているが、PVAに含まれる酢酸ソーダの含有率が高く、繊維化したときに繊維が着色することがある。しかも、PVAの鹼化度を調整するためには酸が必要であり、設備が大がかりとなる。

【0003】

近年、PVAを有機溶媒中で紡糸し、産業資材用、複合材強化用などにさらに適した高強力のパVA繊維を製造する方法が検討されている。例えば、特開平3-40807号公報に、高重合度のポリビニルエステルを有機溶媒中で鹼化して得られたPVA溶液を紡糸するPVA繊維の製造方法が開示されている。この方法によれば、ポリビニルエステルの鹼化工程において使用する有機溶媒とPVA系重合体の溶液を紡糸する紡糸工程において使用する有機溶媒を共通化することができ、鹼化工程と紡糸工程を直結した合理的なPVA系繊維製造プロセスを構築することが可能である。

【0004】

しかしながら、アルコールを使用してポリビニルエステルを鹼化する場合、PVAの鹼化度をあげるには、PVAに対するメタノールのモル比を高くする必要がある。しかしながら、PVAの鹼化度をあげるためにPVAに対するメタノールのモル比をあまり高くすると、PVAのゲル化が起こり、ゲル化を防ぐためには、例えばジメチルスルホキシド(DMSO)などの有機溶媒を多く使用する必要がある、得られるPVAの濃度はせいぜい数%程度のものであった。なお、本発明でいうPVAに対するアルコールのモル比とは、ポリビニルエステルのみ存在する場合は、該ポリビニルエステルを全てPVAに換算したときのPVAに対するモル比であり、PVAとポリビニルエステルが併存する場合は、該PVAと、該ポリビニルエステルを全てPVAに換算したPVAとを併せたPVAに対するモル比であり、以後単にアルコールのモル比という。また、本発明でいう鹼化

反応液中のPVA系重合体の濃度とは、鹼化反応で生成したPVAと、未反応のポリビニルエステルをPVAに換算したPVAとを併せたPVAの、アルコールを除いた有機溶媒中での濃度をいう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従来よりもさらに高い鹼化度を有する高強力のPVA系重合体を得ることができれば、産業上有用であり、また、ポリビニルエステルの鹼化工程において使用する有機溶媒とPVA系重合体の溶液を紡糸する紡糸工程において使用する有機溶媒とを共通化し、かつPVA濃度をさらに上げることができれば、PVA系重合体の鹼化工程とPVA系重合体を繊維化するときの紡糸工程を直結して、より生産性の高い合理的なPVA系繊維製造プロセスとすることができる。さらに、アルコールのモル比を自由に選択することができ、PVA系重合体の鹼化度の調整及びPVA系重合体の濃度の調整が任意に可能なPVA系重合体の製造方法を確立することができれば、種々の需要に応じたPVA系重合体の製造が可能となる。

【0006】

したがって、本発明の第1の目的は、低アルコールモル比で、従来よりもさらに高い鹼化度を有する高強力繊維の原料となるPVA系重合体を得ることができるPVA系重合体の製造方法を提供することにある。

【0007】

本発明の第2の目的は、PVAの乾燥、粉碎及び有機溶剤への溶解工程を必要とせず、PVA系重合体の鹼化工程とPVA系重合体を繊維化するときの紡糸工程を直結した合理的なPVA系重合体の製造方法であって、PVA系重合体の濃度が高く、かつカルボン酸ソーダの含有率が低いPVA系重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

本発明の第3の目的は、ポリカルボン酸ビニルに対するアルコールのモル比を自由に選択することができ、PVA系重合体の鹼化度の調整及びPVA系重合体の濃度の調整が任意に可能なPVA系重合体の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

しかしながら、上記したように、PVAの鹸化度を上げるために行う操作と、PVAの濃度を上げるために行う操作は相反するものである。本発明者らは、上記課題を満足するPVA系重合体の製造方法を確立すべく、ポリビニルエステルの鹸化反応について詳細に検討を重ね、本発明に至った。すなわち本発明は、ポリビニルエステルを鹸化触媒の存在下にアルコールを含む有機溶媒中で鹸化してPVA系重合体を製造する方法において、鹸化反応で生成したカルボン酸エステルを留去しながら鹸化反応を行うことを特徴とするPVA系重合体の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のPVA系重合体の製造方法において、ポリビニルエステルの鹸化反応は、鹸化触媒の存在下にアルコールを含む有機溶媒中で行われ、鹸化反応で生成したカルボン酸エステルを留去しながら行われる。かかる方法により、従来よりも低いアルコールのモル比で高い鹸化度を有するPVA系重合体を得ることができ、得られるPVA系重合体の濃度も高くなる。鹸化反応は、使用する有機溶媒の種類にもよるが、通常、反応圧力は $5\text{ kg/cm}^2\text{ G} \sim 20\text{ Torr}$ 程度、反応温度は $60 \sim 110^\circ\text{C}$ 程度で実施される。本発明の方法によれば、鹸化反応の速度を従来法に比べて1000倍以上も速くすることができるので、鹸化反応器における滞留時間は10分以内で実施することができ、反応装置をコンパクト化することもできる。

【0011】

上記鹸化反応は、ポリビニルエステルを鹸化触媒の存在下アルコールを含む有機溶媒中で混合して鹸化反応を行う1次鹸化反応と、しかる後、生成したカルボン酸エステルを留去しながら鹸化反応を行う2次鹸化反応からなる鹸化反応で実施した方がPVAの鹸化度を高めることができ、反応を安定に実施することができるので好ましい。1次鹸化反応の鹸化度は、PVAに対するアルコールのモル比を調節することによって制御することができ、2次鹸化反応の鹸化度は、アル

コールとカルボン酸エステルの留去速度を調節することによって制御することができる。このような鹼化反応の制御の点からも、鹼化反応を上記のような 1 次及び 2 次鹼化反応から構成するのが好ましい。

【 0 0 1 2 】

最終到達鹼化度を上げるためには、前記 1 次鹼化反応における到達鹼化度は 7 0 モル%以上で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 0 w t % 以上とするのが好ましく、到達鹼化度を 8 0 ~ 9 3 モル%で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 5 w t % 以上とするのがさらに好ましい。

【 0 0 1 3 】

また、上記観点から、前記 2 次鹼化反応における到達鹼化度は 8 5 モル%以上で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 0 w t % 以上とするのが好ましく、平衡到達鹼化度を 8 8 ~ 9 8 モル%で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 5 w t % 以上とするのがさらに好ましい。

【 0 0 1 4 】

該鹼化反応は、ポリビニルエステルを鹼化触媒の存在下アルコールを含む有機溶媒中で混合して鹼化反応を行う 1 次鹼化反応と、しかる後、生成した酢酸メチルを留去しながら行う 2 次鹼化反応からなる第 1 段の鹼化工程と、それに続き、ポリビニルエステルを鹼化触媒の存在下アルコールを含む有機溶媒中で混合して鹼化反応を行う 1 次鹼化反応と、しかる後、生成した酢酸メチルを留去しながら行う 2 次鹼化反応からなる第 2 段の鹼化工程から構成されるようにすると P V A 系重合体の鹼化度をさらに高くすることができ、好ましい。

【 0 0 1 5 】

第 1 段の鹼化工程における 1 次鹼化反応の到達鹼化度は 7 0 モル%以上で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 0 w t % 以上とするのが好ましく、到達鹼化度は 8 0 ~ 9 3 モル%で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 5 w t % 以上とするのがさらに好ましい。また、第 1 段の鹼化工程における 2 次鹼化反応の到達鹼化度は 8 5 モル%以上で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 0 w t % 以上とするのが好ましく、到達鹼化度は 8 8 ~ 9 8 モル%で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 5 w t % 以上とするのがさら

に好ましい。

【 0 0 1 6 】

第 2 段の鹼化工程における 1 次鹼化反応の到達鹼化度は 9 3 モル%以上で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 0 w t % 以上とするのが好ましく、到達鹼化度は 9 7 ~ 9 9 . 5 モル%で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 5 w t % 以上とするのがさらに好ましい。また、第 2 段の鹼化工程における 2 次鹼化反応の到達鹼化度は 9 9 モル%以上で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 0 w t % 以上とするのが好ましく、到達鹼化度は 9 9 . 6 ~ 9 9 . 9 モル%で、かつ鹼化反応液中の P V A 系重合体の濃度を 1 5 w t % 以上とするのがさらに好ましい。

【 0 0 1 7 】

上記第 1 段及び第 2 段の鹼化工程において、1 次鹼化反応を行う鹼化反応器としては、ポリカルボン酸ビニル、アルコール及び有機溶媒からなる鹼化反応原液（ペースト）と鹼化触媒の混合を短時間に確実に行うことが重要であり、かかる観点から、実質的に完全混合型の反応器を使用するのが好ましい。完全混合型の反応器とは、流系装置を通過する流れの理想的極限状態の一つで、装置に流入した流体が流入直後に装置内に一様に分散されるような流れをいい、このような状態では、各瞬間の濃度、温度などの物理量は装置内で全く均一であり、また流出流体の示すそれらの値はその時刻における装置内の値に等しくなる。

【 0 0 1 8 】

このような完全混合型の反応器に近い反応器としては、ラインミキサーなどの混合効率のよい各種混合機や各種攪拌翼を備えた混合槽を例示することができるが、なかでもニーダー型の混合機を使用するのが好ましい。具体的には、桜プラント株式会社製の商品名 S 1 ミキサー（S M J 4 0 型）を例示することができる。

【 0 0 1 9 】

上記カルボン酸エステルを留去しながら鹼化反応を行う鹼化反応器としては、実質的にピストンフロー型の反応器を使用するのが好ましい。ピストンフロー型の反応器とは、反応器に流入した流体が、他の流体部分と混合することなく、そ

の後も一体となって運動を続けるような反応器をいう。

【 0 0 2 0 】

このような反応器の例としては、管型反応器や混合槽を直列に多数連結した反応器などをあげることができるが、本発明においては、塔型の反応器を使用するのが好ましい。塔型の反応器としては、充填塔、多孔板塔、泡鐘塔などの棚段塔などを例示することができる。一般には、充填塔又は棚段塔を使用するのが実用的であり、好ましい。また、本発明においては、熱交換型の反応器も好ましく使用され、このような反応器としては、プレートフィン型、濡壁塔などの流下液膜式、薄膜式又は多管式の蒸発器を例示することができる。

【 0 0 2 1 】

前記第 1 段及び第 2 段の鹼化工程から構成される 2 段鹼化を採用する場合は、第 1 段の 2 次鹼化反応に濡壁塔や棚段塔などを使用し、第 2 段の 2 次鹼化反応には、1 次鹼化反応で得られた P V A 系重合体溶液の流動状態を均一に保つことができ、伝熱効率に優れ、酢酸メチルを留去しやすい点で、多管式蒸発器、プレートフィン型の蒸発器などを使用するのが好ましい。とくに、高沸点の有機溶媒を使用する場合、前記第 2 段の鹼化工程は減圧を強めて処理するのが好ましいが、急激なフラッシュによる温度低下を避けるために、1 次鹼化反応で得られた反応液をアップフローで供給する多管式の蒸発器を使用するのがより好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明に使用するポリビニルエステルとして、極限粘度が 1.4 dl/g 以上、好ましくは 3.2 dl/g 以上の高重合度のポリビニルエステルを使用すると高強力の P V A 系繊維を得ることができ、好ましい。このようなポリビニルエステルは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などの公知の重合法によって製造することができるが、工業的実施の観点からは溶液重合法を採用するのが好ましい。なお、本発明における極限粘度とは、 30°C において B H 型粘度計で測定した粘度をいう。

【 0 0 2 3 】

ポリビニルエステルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル

ルなどのカルボン酸ビニルを重合して得られる重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのカルボン酸ビニル共重合体を例示することができるが、工業的に有利に実施できる点で、ポリ酢酸ビニルが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明におけるポリビニルエステルとしては、上記ポリマーの他、本発明の効果を損なわない範囲で他のモノマーを共重合した共重合体であってもよく、このようなモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸類、モノ又はジアルキルエステル類、（メタ）アクリロニトリルなどのニトリル類、（メタ）アクリルアミドなどのアミド類、エチレンスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸などのオレフィンスルホン酸類又はその塩、アルキルビニルエーテル類、ポリオキシアルキルアリルエーテル類、アルキルエーテル類、飽和カルボン酸類、アリルエステル類、ビニルケトン、N-メチルピロリドン、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、オキシアルキレン基を含有する不飽和ビニルモノマー、ビニルアルコキシシランなどをあげることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明に用いる有機溶媒としては、ポリビニルエステルを溶解することができ、さらに鹼化した後に生成するPVA系重合体も溶解することができるものであればよく、例えば、非プロトン性極性溶媒、非プロトン性非極性溶媒、低級のジアミン又はトリアミン化合物などをあげることができる。非プロトン性極性溶媒とは、プロトン性の水素を有さない極性溶媒であり、DMSO、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジメチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、トルエン、クロロベンゼンなどを例示することができる。非プロトン性非極性溶媒とは、プロトン性の水素を有さない非極性溶媒であり、ベンゼン、トルエンなどを例示することができる。

【 0 0 2 6 】

低級のジアミン又はトリアミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレンジアミンなどを例示することができる。鹼化終了後に非溶媒を留去することに

より均一透明な溶液となる有機溶媒でも使用可能である。なかでも、DMSO、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレンジアミン及びジエチレントリアミンは終始均一系でPVA系重合体を得ることができるだけでなく、PVA系重合体の溶解操作を必要としない点で好ましい有機溶媒であり、得られるPVA系重合体が低温水溶液での安定性が極めて高い点でとくにDMSOを使用するのが好ましい。

【0027】

ポリビニルエステルの鹼化反応においては、アルコールが必要であり、アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン又はジエチレングリコールなどのアルコール類やグリコール類を前記有機溶媒と混合して使用する。このようなアルコールを含む有機溶媒に、水、酢酸、酢酸メチルなどを混合して使用することもできる。アルコールとしては、入手が容易で廉価であり、沸点が低く、取り扱い易い点でメタノールを使用するのが好ましい。

【0028】

鹼化触媒としては、有機溶媒に溶解可能であることが必要であり、例えば、水酸化アルカリ金属、アルコラートアルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、炭酸水素アルカリ金属塩などをあげることができる。水酸化アルカリ金属としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどを例示することができ、アルコラートアルカリ金属塩としては、ナトリウムメトキシド、ソジウムエチラートなどを例示することができる。また、炭酸アルカリ金属塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムなどを例示することができ、炭酸水素アルカリ金属塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどを例示することができる。

【0029】

有機溶媒にDMSOを使用する場合は、溶解性の点でナトリウムメトキシドを使用するのが好ましい。鹼化触媒の添加量は、あまり少ないと添加効果が小さく、あまり多いと得られるPVA系重合体が着色する原因となるので、ポリビニルエステルの全ビニルエステル単位に対するモル比で0.0005~0.05で実

施される。上述したナトリウムメトキシドを使用する場合は、0.001～0.005に設定するのが好ましい。鹼化反応中に、PVA系重合体の着色や重合度の低下がおこる場合には、脱酸素を十分行い、ハイドロキノンなどのラジカル捕捉剤を添加するとよい。

【0030】

本発明における最大の特徴は、ポリビニルエステルを鹼化触媒の存在下アルコールを含む有機溶媒中で混合し、生成した酢酸エステルを留去しながら鹼化反応を行うことにある。本発明において、アルコールのモル比は制限されるものではないが、得られるPVA系重合体の着色を防ぎ、アルコールを熱的に有利に回収する観点から、0.5～5.5で実施するのが好ましく、PVA系重合体のゲル化を防止し、アルコールを熱的に有利に回収する観点からは、1.0～3.0で実施するのが好ましい。

【0031】

到達鹼化度は、残存するカルボン酸基を水酸化ナトリウムなどのアルカリ滴定で分析することにより、計算することができる。平衡に到達する時間は比較的短く、通常数分以内である。鹼化して得られたPVA系重合体溶液は、紡糸原液としてそのまま使用することができ、湿式法、乾湿式法など公知の紡糸方法により紡糸され、繊維化される。また、所望の用途に応じてダイなどから押し出してフィルム化して使用することも可能である。

【0032】

図1は、ニーダー型の混合機と塔型の反応器から構成した1段の鹼化反応でPVA系重合体を製造するフローである。図1において、ポリ酢酸ビニルをメタノールを使用して鹼化する例について詳細に説明する。本質的にポリ酢酸ビニル、メタノール及びDMSOからなるペーストをペースト供給ライン1から、同時に鹼化触媒であるナトリウムメトキシドを触媒供給ライン4から、攪拌機2を有する混合機3に供給し、1次鹼化反応を行う。1次鹼化反応は、常圧～5kg/cm²G程度、60～110℃程度で実施される。ペーストの組成は、通常、メタノール/PVA=0.5～5.5（モル比）、DMSO/ポリ酢酸ビニル=7～18.5（重量比）で実施される。

【0033】

1次鹼化反応で得られた混合液を、ステンレス製のラシリングなどを充填した充填塔5の塔頂に供給し、再沸器11からの与熱により2次鹼化反応を行い、生成した酢酸メチルの一部及び未反応のメタノールの一部を塔頂から留去する。留去した酢酸メチル及びメタノール混合物は凝縮器6により冷却し、酢酸メチル・メタノール回収ライン7から回収する。8は冷媒の入、9は冷媒の出である。なお、2次鹼化を行う充填塔5は、20 Torr位までの減圧、60～110℃程度で操作するのが好ましい。10は真空ラインである。13は再沸器11の熱媒の入、14は熱媒の出である。2次鹼化反応で得られた反応液は鹼化反応液回収ライン12から取り出し、紡糸工程へ送る。

【0034】

図2は、2次鹼化反応に流下液膜式の蒸発器を使用してPVA系重合体を製造するフローである。図1の場合と同様に混合機で1次鹼化反応を行い、該1次鹼化反応液を、与熱された流下液膜式蒸発器15の頂部に供給して2次鹼化反応を行う。13は熱媒の入、14は熱媒の出である。該反応液は薄膜を形成しながら該蒸発器に沿って流下し、2次鹼化反応が行われるとともに、生成した酢酸メチルの一部及び未反応のメタノールの一部を前記と同様に凝縮器を通して酢酸メチル／メタノール回収ライン7から回収する。PVA系重合体溶液は鹼化反応液回収ライン16から取り出し、紡糸工程へ送る。流下液膜式の蒸発器15は前記同様減圧、60～110℃程度で操作するのが好ましい。

【0035】

図3は、ニーダー型の混合機と塔型の反応器からなる第1段の鹼化工程と、ニーダー型の混合機と熱交換型の反応器からなる第2段の鹼化工程から構成した2段の鹼化反応でPVA系重合体を製造するフローである。第1段の鹼化工程において、塔型の反応器として棚段塔17を使用し、第2段の鹼化工程において、熱交換型の反応器として多管式の蒸発器23を使用している。1段目の1次鹼化反応及び2次鹼化反応は図1又は図2で説明したと同様に実施すればよいが、2段の鹼化反応でPVA系重合体を製造する場合は、酢酸メチルをできるだけ留去してさらに鹼化度を向上させる目的で、塔下部のアルコール蒸気供給ライン18か

らメタノール蒸気を吹き込むのが望ましい。塔下部とは、塔底又は塔底から 1 / 3 程度までの部分をいう。2 段目の 1 次鹼化反応は、常圧 $\sim 5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、 $60 \sim 110^\circ\text{C}$ 程度で実施する。20 \sim 22 は、前述した 2 \sim 4 と実質的に同じである。

【0036】

また、2 段目の 2 次鹼化反応は、常圧 $\sim 20 \text{ Torr}$ 程度、 $60 \sim 110^\circ\text{C}$ 程度で実施する。2 段目の 2 次鹼化反応には、前述したように、減圧処理による急激なフラッシュによる温度低下を防ぐために、1 次鹼化反応で得られた反応液をアップフローで供給する多管式の蒸発器 23 を採用するのが好ましい。24 は熱媒の入、25 は熱媒の出、30 は真空ラインである。2 次鹼化反応液は 2 次鹼化反応液回収ライン 31 から回収し、紡糸工程に送る。26 \sim 29 は、前述した 6 \sim 9 と実質的に同じである。以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0037】

【実施例】

実施例 1

極限粘度が 1.4 dl/g のポリ酢酸ビニルを DMSO 及びメタノールに溶解し、DMSO/ポリ酢酸ビニルが 70/30 (重量比)、メタノールのモル比が 3 からなるペーストを調製した。酢酸ビニル単位に対し、ナトリウムメトキシドを 0.002 のモル比で添加し、常圧、 100°C のニーダー型の混合機 (桜プラント株式会社製 S1 ミキサー、SMJ40 型) に投入し、1 次鹼化反応を実施した。反応液中の残存酢酸基をアルカリで滴定により分析し鹼化度を求めたところ 93 モル%であった。

【0038】

次いで、1 次鹼化反応で得られた反応液を、ラシヒリングを充填した充填塔の塔頂に供給し、 550 Torr 、反応温度 100°C で、生成する酢酸メチル及び未反応のメタノールを留去しながら 2 次鹼化反応を行った。最終的な到達鹼化度は 97 モル%であり、得られた PVA の平均重合度は 1720 であった。鹼化反応で得られた反応液は PVA 濃度が 19.5 wt % の溶液であり、紡糸原液とし

てそのまま紡糸工程に使用して繊維を製造することができた。

【0039】

実施例 2

実施例 1 の 1 次鹼化反応で得られた P V A 系重合体溶液をプレートフィン型蒸発器（三井造船株式会社製ハイビスカス）の頂部へ供給し、50 Torr、温度 98℃で、生成する酢酸メチル及び未反応のメタノールを系外へ留去しながら、2 次鹼化反応を行った。最終的な到達鹼化度は 97.5 モル%であり、得られた P V A の平均重合度は 1720 であった。鹼化反応で得られた反応液は P V A 濃度が 19.5 wt % の溶液であり、紡糸原液としてそのまま紡糸工程に使用して繊維を製造することができた。

【0040】

実施例 3

実施例 1 で得た鹼化反応液を第 1 段の鹼化反応液とし、該反応液を第 2 段の鹼化原液として 2 段階の工程で鹼化反応を行った。第 2 段の 1 次鹼化反応として、実施例 1 で使用したニーダーと同じ混合機を使用し、圧力 2.5 kg/cm² G、温度 95℃で鹼化反応を行った。到達鹼化度は 99.2 モル%であった。該 1 次鹼化反応液を多管式蒸発器の下部にアップフローで供給し、圧力 50 Torr、温度 90℃の条件で第 2 段の 2 次鹼化反応を実施した。最終到達鹼化度は 99.9 モル%であった。鹼化反応で得られた反応液はメタノールを 1 重量%含有する P V A 濃度が 20 wt % の溶液であり、紡糸原液としてそのまま紡糸工程に使用して繊維を製造することができた。

【0041】

比較例 1

鹼化反応器として、攪拌機を備えた攪拌槽を使用し、実施例 1 と同様のペーストを使用して鹼化反応を実施した。使用したメタノールのモル比は 9.0 であり、得られた P V A の鹼化度は 98.5 モル%、P V A の重合度は 1720 であったが、ゲル化を防ぐために DMSO の使用量は多くなり、得られた反応液中の P V A の濃度は 5.5 wt % であった。

【0042】

【発明の効果】

本発明によれば、従来よりも高い鹼化度を有する高強力のPVA系重合体を得ることができる。また、本発明によれば、ポリビニルエステルの鹼化速度が速く、しかもPVA系重合体は有機溶媒中で高い濃度で得ることができるので、ポリビニルエステルの鹼化工程とPVA系重合体溶液を繊維化する紡糸工程とを直結することができ、アルコールのモル比を自由に選択することができ、得られるPVA系重合体の鹼化度を自由に調整することができるので、合理的なPVA系繊維製造プロセスを構築することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

1 段の鹼化反応でPVA系重合体を製造するフローを示す例である。

【図 2】

1 段の鹼化反応でPVA系重合体を製造するフローを示す別の例である。

【図 3】

2 段の鹼化反応でPVA系重合体を製造するフローを示す例である。

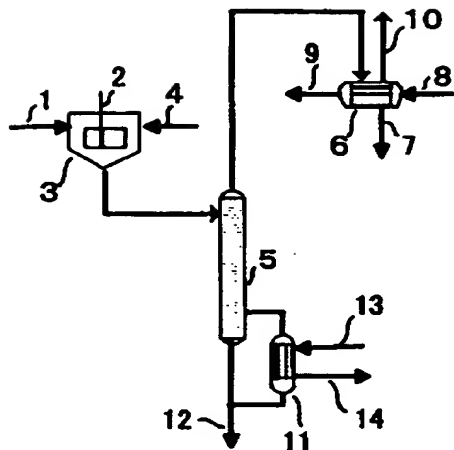
【符号の説明】

- 1 … ペースト供給ライン
- 2 … 攪拌機
- 3 … 混合機
- 4 … 触媒供給ライン
- 5 … 充填塔
- 6 … 凝縮器
- 7 … 酢酸メチル・メタノール回収ライン
- 8 … 冷媒入
- 9 … 冷媒出
- 10 … 真空ライン
- 11 … 再沸器
- 12 … 鹼化反応液回収ライン
- 13 … 熱媒入

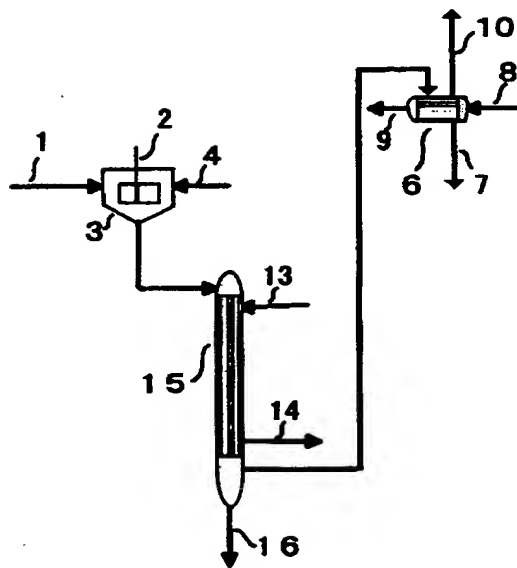
- 1 4 ... 熱媒出
- 1 5 ... 流下液膜式蒸発器
- 1 6 ... 鹼化反応液回収ライン
- 1 7 ... 棚段塔
- 1 8 ... アルコール蒸気供給ライン
- 1 9 ... 1 次鹼化反応液回収ライン
- 2 0 ... 攪拌機
- 2 1 ... 混合機
- 2 2 ... 触媒供給ライン
- 2 3 ... 多管式蒸発器
- 2 4 ... 熱媒入
- 2 5 ... 熱媒出
- 2 6 ... 凝縮器
- 2 7 ... 酢酸メチル・メタノール回収ライン
- 2 8 ... 冷媒入
- 2 9 ... 冷媒出
- 3 0 ... 真空ライン
- 3 1 ... 2 次鹼化反応液回収ライン

【書類名】 図面

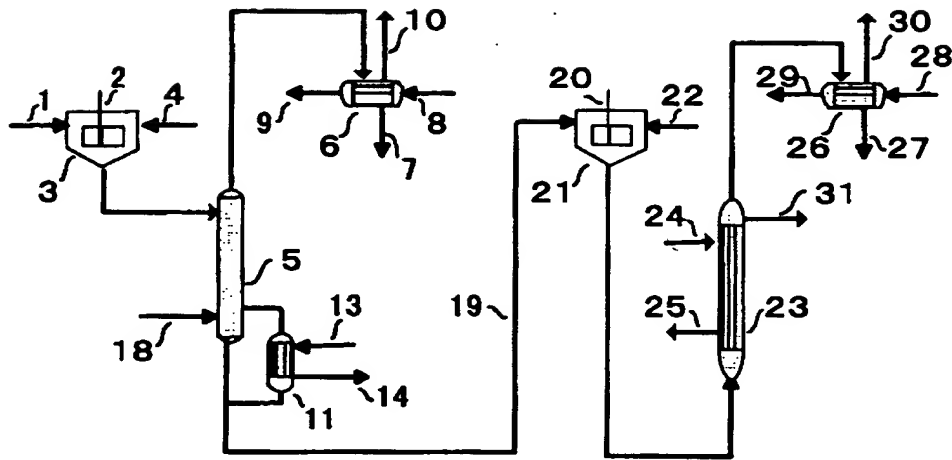
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い鹼化度を有する高強力のポリビニルアルコール系重合体を得ることができ、ポリビニルエステルの鹼化工程とポリビニルアルコール系重合体を繊維化する紡糸工程を直結することができ、ポリビニルアルコールに対するアルコールのモル比を自由に選択することができ、鹼化反応で得られるポリビニルアルコールの濃度が高いポリビニルアルコール系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリビニルエステルを鹼化触媒の存在下にアルコールを含む有機溶媒中で鹼化反応を行い、鹼化反応で生成したカルボン酸エステルを留去しながら鹼化を行う。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001085]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津1621番地

氏 名

株式会社クラレ